Ueber die Condensation

von

Metabromorthonitrobenzaldehyd mit Aceton.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

königl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Ernst Wirth

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei.

1883.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0209

Ueber die Condensation

von

Metabromorthonitrobenzaldehyd mit Aceton.

Inaugural-Dissertation zur Erlangung der Doctorwürde

an der

hohen philosophischen Facultät

der

königl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht von

Ernst Wirth

aus Stuttgart.

Stuttgart.

Druck der J. B. Metzlerschen Buchdruckerei.

1883.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Baeyer, auf dessen Veranlassung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für die gütige Unterstützung mit Rath und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Unter den zahlreichen Synthesen organischer Substanzen, welche in den letzten Jahren ausgeführt worden sind, hat keine so allgemeines Interesse hervorgerufen, wie die des Indigos; anfänglich besonders wegen der dadurch ermöglichten technischen Darstellung dieses Farbstoffes, später auch noch ausserdem, da sich zeigte, dass die Methoden zur Synthese der Indigoderivate auch zur Darstellung einer andern Körperklasse, der als Stammsubstanzen der meisten Alkaloïde wichtigen Chinolinderivate anwendbar sind.

Diese von Baeyer ausgeführten Synthesen beruhen nämlich, wie derselbe [1]) durch zahlreiche Versuche gezeigt hat, auf der Bildung eines an den Benzolkern angelagerten stickstoffhaltigen Rings, welcher ausser den beiden mit dem Benzolkern gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen bei den Indolkörpern noch zwei, bei den Chinolinderivaten aber drei Kohlenstoffatome enthält. Derartige Substanzen entstehen leicht durch innere Anhydridbildung zwischen einem mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoff der Seitenkette und einer Amidogruppe in der Orthostellung. So entsteht, wie Baeyer [2]) bei seiner ersten Indigosynthese gezeigt hat, durch innere Anhydridbildung aus der Orthoamidophenylessigsäure das Oxindol, welches durch geeignete Oxydation in Isatin übergeht. Um das Isatin in Indigoblau überzuführen, muss, wie Baeyer [3]) beobachtete, die entferntere mit dem Stickstoff verbundene CO Gruppe reducirt werden, während die andere

1) Berl. Ber. XIII. S. 123.
2) ibid. XI. S. 582 und 1228.
3) ibid. XI. S. 1296.

tion der Chlorverbindung des Isatins, wie er sie bei seiner ersten Indigosynthese angibt. Später gewann Baeyer [1]) die Ueberzeugung, dass für die synthetische Darstellung von Körpern der Indigogruppe die Zimmtsäure trotz des Verlustes, den man durch Abspaltung von CO_2 erleidet, ein besseres Ausgangsmaterial ist, als die Phenylessigsäure. Danach scheint für die Indigobildung ein Orthonitrobenzolderivat mit einer so constituirten Seitenkette am günstigsten zu sein, dass sich letztere zwischen dem zweiten und dritten Kohlenstoffatom leicht spaltet, und in der ausserdem das erste Kohlenstoffatom entweder einen Sauerstoff gebunden enthält, oder als ungesättigte Verbindung durch Addition oder Atomumlagerung einen solchen erhalten kann.

Ein Körper von letzterer Zusammensetzung ist die Orthonitrophenylpropiolsäure, aus welcher Baeyer [2]) bei vorsichtiger Reduktion in alkalischer Lösung unter Kohlensäureabspaltung ziemlich glatt Indigo erhielt; als sauerstoffhaltiges Zwischenprodukt entsteht hiebei die Indoxylsäure [3]). Als ein noch besseres Ausgangsmaterial, welches auch den nöthigen Sauerstoff schon besitzt, zeigte sich das von Baeyer und Drewsen [4]) hergestellte Condensationsprodukt von Orthonitrobenzaldehyd mit Aceton, indem dasselbe schon in der Kälte leicht und glatt unter Essigsäureabspaltung in Indigo übergeht.

Die zu diesen Indigosynthesen nöthigen Orthonitrobenzolderivate mit längeren Seitenketten lassen sich der Natur der Sache nach auf zweierlei Arten darstellen, entweder indem man Benzolderivate mit entsprechenden Seitenketten in der Orthostellung nitrirt, oder indem man in Orthonitrobenzolderivaten die Seitenkette verlängert. Bei ersterem Weg treten jedoch verschiedene Uebelstände auf: es entsteht nämlich bei der Nitrirung derartiger Benzolderivate immer neben dem gewünschten Orthonitrokörper eine grosse Menge Paranitroderivat, wobei auch noch ausser dem hiedurch entstehenden Materialverlust, die Trennung

[1]) Berl. Ber. XIII. S. 2257.
[2]) ibid. XIII. S. 2260.
[3]) Baeyer, ibid. XIV. S. 1741.
[4]) ibid. XV. S. 2857.

wand verbunden ist; ausserdem können durch die Einwirkung der Salpetersäure leicht die Seitenketten verändert, oder auch wieder abgespalten werden. Alle diese Uebelstände sind beseitigt, wenn man als Ausgangsmaterial ein schon in der Orthostellung nitrirtes Benzolderivat verwendet, wobei übrigens in Folge des Einflusses der Nitrogruppe die Bildung der Seitenkette zum Theil etwas anders verläuft als bei nicht nitrirten Derivaten.

Für die Herstellung der nöthigen Seitenketten sind die Condensationen von Ketonen und Aldehyden wegen ihres meist glatten Verlaufs besonders vortheilhaft. Derartige Condensationen sind schon seit längerer Zeit bekannt; so erhielt Kane [1]) 1838 als erstes einfacheres Condensationsprodukt durch Behandeln von Aceton mit conc. Schwefelsäure Mesityloxyd $C_6H_{10}O$, dessen Formel später von Fittig [2]) durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt wurde. Baeyer [3]) erhielt 1866 mittelst Salzsäure aus Aceton ebenfalls Mesityloxyd und stellte für dieses, gestützt auf Fittigs Darstellung einer dreibasischen Säure aus dem weiteren Condensationsprodukt des Acetons, dem Mesitylen, die Constitutionsformel $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C=CH-CO-CH_3$ auf. In der Hoffnung, dass sich zum genaueren Studium derartiger Condensationen der einfacher zusammengesetzte Aldehyd besser eignen würde, untersuchte Baeyer [4]) im nächsten Jahre die Condensation des Aldehyds mit Salzsäure, wobei er jedoch nur ein complicirteres Condensationsprodukt erhielt, dessen Chlorderivat die Formel $C_6H_{10}Cl_4$ besitzt; ausserdem sprach er die Vermuthung aus, dass der sechs Jahre vorher von Lieben [5]) durch Erhitzen von Aldehyd mit Lösungen fettsaurer Salze erhaltene „Aether des Aldehyds“ C_4H_6O seinem ganzen Verhalten nach ein Condensationsprodukt sei. Diese An-

1) Journ. f. pract. Ch. XV. S. 131.
2) 1859. Ann. d. Chemie u. Pharm. 110. S. 34.
3) ibid. 140. S. 301.
4) ibid. Suppl. V. S. 79.
5) ibid. Suppl. I. S. 117.

sicht wurde später durch Kekulé's [1]) Darstellung desselben Körpers durch Erhitzen von Aldehyd mit wenig Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr bestätigt, indem er diesen Körper in Folge seiner leichten Oxydirbarkeit zu Crotonsäure als Crotonaldehyd $CH_3 - CH = CH - COH$ erkannte. Eine erschöpfende Erklärung dieser Condensation gab jedoch erst Wurtz [2]), indem er nachwies, dass die Bildung von Crotonaldehyd nicht auf einer einfachen Wasserentziehung zwischen zwei Aldehydmolekulen beruht, sondern dass hiebei zuerst Zwischenprodukte auftreten; so erhielt er aus Aldehyd mit Chlorwasserstoff unter 0° das leicht in Crotonaldehyd übergehende Aldol, einen Oxybuttersäurealdehyd $CH_3 - CH(OH) - CH_2 - COH$. Der ganze Prozess verläuft, wie Wurtz zeigte, in drei Phasen, indem zuerst sich HCl an den Aldehyd anlagert, das so entstandene Produkt sich mit einem zweiten Mol. Aldehyd unter HCl Austritt zu Aldol vereinigt, welches nun durch Wasserentziehung oder Erhitzen leicht in Crotonaldehyd übergeht.

Derartige Condensationen finden auch bei aromatischen Aldehyden statt. So erhielt Chiozza [3]) 1856 aus Bittermandelöl und Acetaldehyd mit Salzsäure Zimmtaldehyd und kurz nachher zeigte Bertagnini [4]) durch seine Darstellung von Zimmtsäure aus Bittermandelöl und Acetylchlorid, dass sich Benzaldehyd auch mit Säurechloriden vereinigen kann. Perkin [5]) fand 1868, dass sich selbst fettsaure Salze mit aromatischen Aldehyden condensiren können, wenn man das Gemenge zur Wasserentziehung mit Säureanhydrid kocht; so erhielt er aus Salicylaldehyd mit Natriumacetat Cumarin, und entdeckte sieben Jahre später [6]) die bekannte Methode zur Darstellung von Zimmtsäure durch Kochen von Benzaldehyd und wasserfreiem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid.

Dass sich Benzaldehyd auch mit Ketonen condensiren kann,

---

1) 1872. Ann. d. Chem. u. Pharm. 162. S. 49.
2) Compt. rend. 74. S. 1361 und 92. S. 1439.
3) Ann. d. Ch. u. Ph. 97. S. 350.
4) ibid. 100. S. 125.
5) ibid. 147. S. 229 und 148. S. 206.
6) Berl. Ber. VIII. S. 1599.

hatte Baeyer [1]) schon 1867 gezeigt, indem er aus Benzaldehyd und Aceton mit verschiedenen wasserentziehend wirkenden Mitteln ein Condensationsprodukt erhielt, in welchem er den Methylketon der Zimmtsäure vermuthete. Erst nach vierzehn Jahren nahmen fast gleichzeitig Claisen und G. Schmidt die Untersuchung dieser Condensation wieder auf. Claisen und Claparède [2]) erhielten mit Chlorwasserstoff aus Benzaldehyd und Aceton nur Dibenzylidenaceton $\begin{matrix} C_6H_5-CH=CH \\ C_6H_5-CH=CH \end{matrix}\!\!>CO$ und sie konnten durch Modification dieses Verfahrens oder Anwendung von conc. Schwefelsäure als Condensationsmittel die Reaktion nicht bei der Bildung von Monobenzylidenaceton festhalten. Später gelang es jedoch Claisen, mittelst Essigsäureanhydrid das gewünschte Monobenzylidenaceton $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_3$ zu erhalten. Inzwischen hatte Schmidt [3]) diese Condensation unter Anwendung von verdünnter Natronlauge als wasserentziehendes Mittel versucht, glaubte jedoch eine complicirtere Verbindung erhalten zu haben. Claisen [4]) wiederholte diese Reaktion nach Schmidt's Angaben und fand, dass sich hiebei neben wenig Dibenzylidenaceton als Hauptprodukt Monobenzylidenaceton bildet; zugleich zeigte er als Beweis für die Richtigkeit der Formel die Identität dieses letzteren mit dem von Engler und Leist [5]) auf anderem Wege erhaltenen, von demselben Acetocinnamon genannten Körper.

Diese so erhaltenen Condensationsprodukte eignen sich nun nicht gut zu Indigosynthesen, einestheils wegen der nicht glatten Orthonitrirung, anderntheils, weil diese nur schwierig oder auf Umwegen sich in Indigo überführen lassen.

---

1) Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. V. S. 82.
2) Berl. Ber. XIV. S. 350 und 2460.
3) ibid. XIV. S. 1460.
4) ibid. XIV. S. 2470.
5) ibid. VI. S. 254 u. 257.

Eine bedeutend glattere Indigosynthese gelang Baeyer und Drewsen [1]) dadurch, dass sie die von Schmidt und Claisen gefundene Reaktion auf Orthonitrobenzaldehyd anwandten. Sie erhielten nämlich aus der Lösung von Orthonitrobenzaldehyd in wässrigem Aceton mittelst möglichst wenig verdünnter Natronlauge ein Condensationsprodukt, welches sich gegen überschüssiges Alkali sehr empfindlich zeigt, indem es dadurch rasch in Indigo übergeht. Dieser Körper erwies sich als gänzlich verschieden von dem durch Nitriren von Benzylidenaceton erhaltenen Orthonitroderivat, durch Wasserentziehung konnte er jedoch leicht in letzteres übergeführt werden. Baeyer nahm daher an, dass bei seiner Bildung die Reaktion in Folge des Einflusses der Nitrogruppe bei der aldolartigen Condensation stehen geblieben sei, wonach ihm die Constitutionsformel

$$C_6H_4(NO_2) - CH(OH) - CH_2 - CO - CH_3$$

zukommt. Dieser Körper enthält, wie aus der Formel ersichtlich, alle zur Indigobildung nöthigen Bedingungen und geht auch in der That mit Alkalien unter Essigsäureabspaltung leicht und glatt in Indigblau über.

Der durch Abspaltung der zwei Kohlenstoffatome bei dieser Indigosynthese entstehende Verlust wäre wegen der Billigkeit des die Seitenkette bildenden Acetons für die Darstellung im Grossen von keiner Bedeutung; dagegen ist dieselbe leider wegen der umständlichen und zugleich wenig glatten Darstellung von Orthonitrobenzaldehyd technisch nicht durchführbar. Da auch die Versuche einer glatten Darstellung von Orthonitrobenzaldehyd zu keinem Resultat führten, musste es für die künstliche Darstellung des Indigos von Wichtigkeit sein, wenigstens eine einfachere Darstellung eines substituirten Orthonitrobenzaldehyds zu suchen, woraus sich allerdings nur ein substituirtes Indigblau erhalten lässt, welches sich jedoch, wie Baeyer [2]) angibt, in seinen wesentlichen Eigenschaften wenig vom gewöhnlichen Indigo unterscheidet.

---

[1]) Berl. Ber. XV. S. 2857.
[2]) ibid. XII. S. 1315.

Zur Darstellung eines derartigen Orthonitrobenzaldehyds schien es am geeignetsten, einen substituirten Benzaldehyd zu suchen, welcher bei seiner Nitrirung leicht und ausschliesslich, oder wenigstens in bei weitem überwiegender Menge Orthonitroderivat liefert; ausserdem sollten die zu erhaltenen Zwischenprodukte sich leicht trennen und reinigen lassen, was sich wohl am ehesten bei Bromderivaten in Folge ihrer grossen Krystallisationsfähigkeit hoffen liess.

Bei der Frage nun nach der für die gewünschte Nitrirung günstigsten Stellung des Broms gegenüber der Aldehydgruppe konnten die von Nölting [1]) zusammengestellten „Gesetzmässigkeiten in der Substitution der Benzolderivate" berücksichtigt werden. Nach diesen Gesetzen war zu erwarten, dass bei Ortho-, sowie auch bei Parabrombenzaldehyd die Nitrogruppe hauptsächlich in die Metastellung zur Aldehydgruppe treten würde; bei Metabrombenzaldehyd dagegen würde als Hauptprodukt die Nitrogruppe zum Brom in die Para-, und somit zum COH in die Orthostellung treten. Als ein Beleg für die Richtigkeit dieser Annahme konnte, da sich der Benzaldehyd beim Nitriren der Benzoesäure sehr ähnlich verhält, auch die Nitrirung von Metabrombenzoesäure gelten. Dieselbe gibt nämlich beim Nitriren zwei Nitrobrombenzoesäuren, welche, wie Hübner und Petermann [2]) fanden, bei energischer Reduktion Anthranilsäure geben, so dass beide die Nitrogruppe zum Carboxyl in der Orthostellung haben müssen; die als Hauptprodukt entstehende hat zugleich das Brom zur NO_2 Gruppe in der Parastellung.

Die Aufgabe vorliegender Arbeit war es nun, die Darstellung und Nitrirung des Metabrombenzaldehyds zu versuchen, sowie die Condensationsprodukte des so zu erhaltenden Orthonitrobrombenzaldehyds mit Aceton herzustellen.

Der beste Weg zur Darstellung von Metabrombenzaldehyd schien vom Metabromtoluol ausgehend dieses durch Bromiren in

1) Mon. scient. 1876. p. 823 und Berl. Ber. IX. S. 1797.
2) Ann. f. Chem. u. Pharm. 149. S. 135.

der Hitze in das Brombenzalbromid, und letzteres durch Erhitzen mit Wasser in den Aldehyd überzuführen.

Das Metabromtoluol selbst wurde dargestellt durch Bromiren von Paraacettoluid, nachheriges Verseifen und Entfernung der Amidogruppe mittelst der Diazoverbindung.

Bei dieser allerdings ziemlich umständlichen Methode war, da nur einfache meist glatt verlaufende Reaktionen vorkommen, wenigstens zu hoffen, dass dieser Weg ohne grössere Materialverluste durchführbar sein würde.

Darstellung von Metabromtoluol.

Ueber die Darstellung von Metabromtoluol aus Paratoluidin liegen zwei in den wesentlichsten Punkten übereinstimmde Angaben von Wroblewsky[1]) und Grete[2]) vor. Zur Bromirung liess Wroblewsky zu in Wasser vertheiltem Acettoluid unter Umschütteln die berechnete Menge Brom zutropfen, und krystallisirte dann aus Alkohol um, wobei nicht bromirtes Acettoluid in der Mutterlauge zurückbleibt; Grete leitete in die Lösung des Acettoluids in Eisessig mit Bromdampf gesättigte Luft, nahm einen geringen Ueberschuss an Brom und erwärmte zuletzt, um alles sicher zu bromiren, bis zum Verschwinden des Broms, wobei er das lästige Umkrystallisiren aus Alkohol vermeiden konnte. Am günstigsten schien mir eine Combination beider Verfahren.

Zur Acetylirung wurden 500 gr rohes durch Abpressen von Orthotoluidin befreites Paratoluidin mit 350 gr Eisessig 16 Stunden gekocht, bis durch Natronlauge aus der neutralisirten wässrigen Lösung kein Toluidin mehr gefällt wurde. Nach dem Erkalten wurde das wenige flüssig gebliebene durch Absaugen entfernt und das feste Acettoluid zur Entfernung der überschüssigen Essigsäure, sowie der braunen Substanzen mit Wasser ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das reine Acettoluid wurde hierauf möglichst fein vertheilt in die 30—40fache Menge Wasser eingetragen und hiedurch mit Bromdampf gesättigte Luft durchgesaugt; das Brom verschwindet in der berechneten Menge zugeführt ziemlich rasch, besonders gegen das Ende der Reaktion, 50 gr nahmen ca. 1½ Stunden in Anspruch. Es wurde nach Grete noch ein geringer Ueberschuss von Brom zugeführt und

1) Ann. f. Chem. u. Ph. 168. S. 155.
2) ibid. 177. S. 231.

bis zum Verschwinden der Färbung erwärmt. Das so erhaltene Bromacettoluid lässt sich aus siedendem Wasser, worin dasselbe jedoch schwer (in ca. 100 Theilen) löslich ist, in farblosen Nadeln erhalten; in kaltem Wasser ist es unlöslich. 50 gr Acettoluid gaben 57 gr reines Produkt.

Die Verseifung geht entgegen den Angaben Wroblewsky's ganz gut mit möglichst concentrirtem alkoholischem Natron. 300 gr Bromacettoluid wurden mit 100 gr festem Aetznatron und 1 Liter Alkohol sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt, bis sich eine Probe in Säure vollkommen löste. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Bromtoluidin mit Wasserdampf abdestillirt; das vom Wasser abgeschiedene klare Oel erstarrt durch Einwerfen eines Krystalls langsam und schmilzt bei 22,5 bis 23°, ausserdem zeigte es vollkommen die von Wroblewsky angegebenen Eigenschaften. Zur Darstellung des sauren schwefelsauren Salzes wurde es bis zur völligen Lösung in der Wärme mit nicht zu verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf sich beim Erkalten das saure Salz in langen farblosen Nadeln ausschied.

Ueber die Entfernung der Amidogruppe mittelst Diazotirung liegen keine genaueren Vorschriften vor. Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung des Toluidins oder seiner Salze und nachheriges Erwärmen (wie Wroblewsky angibt), Eintragen von Toluidinsalzen in siedenden mit salpetriger Säure gesättigten Alkohol, auch Behandeln der isolirten Diazoverbindung mit heissem Alkohol, gab, da sich stets ein Theil der Substanz verschmierte, keine befriedigende Ausbeute. Am besten gelang es nach folgendem Verfahren: zerriebenes saures schwefelsaures Salz wurde mit wenig absolutem Alkohol übergossen und unter guter Abkühlung hiezu so viel mit salpetriger Säure gesättigter absoluter Alkohol zugesetzt, dass sich das Salz vollkommen löste und essigsaures Natron keinen gelben Niederschlag der Diazoamidoverbindung mehr hervorbrachte. Die Lösung wurde hierauf in Verbindung mit einem Rückflusskühler in ein heisses Wasserbad gebracht, um die Reaktion möglichst rasch einzuleiten. Nach Beendigung der rasch verlaufenden Reaktion wurde die rothgelb gefärbte Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt, da man wegen der Flüchtigkeit des Bromtoluols mit Alkoholdämpfen letzteren

nicht durch Destillation entfernen kann. Das sich im Destillat unten ansammelnde Bromtoluol wurde abgeschieden, das überstehende nach Zusatz von viel Wasser einige Tage stehen gelassen, um das darin vertheilte Bromtoluol noch zu gewinnen. Nach dem Trocknen wurde das Bromtoluol fraktionirt, zwischen 180 und 182° ging fast alles über. Aus 200 gr reinem saurem schwefelsaurem Bromtoluidin wurde 115 gr Bromtoluol erhalten, was ungefähr 95% der theoretischen Ausbeute entspricht.

Metabrombenzaldehyd.

Metabrombenzaldehyd wurde schon von Jackson und White [1]) als ein schweres, in einer Kältemischung von Eis und Salz nicht erstarrendes Oel, welches sich leicht zu Brombenzoesäure oxydire, erwähnt, jedoch theilen dieselben über die Darstellung und näheren Eigenschaften nichts mit. Um Bromtoluol in den Aldehyd überzuführen, wurde durch Einleiten von Bromdämpfen in siedendes Bromtoluol das entsprechende Benzalbromid $C_6H_4Br - CHBr_2$ dargestellt, und versucht dasselbe zur Verseifung mit Wasser auf 120° bis auf 200° zu erhitzen, jedoch ging die Zersetzung hiebei äusserst langsam; beim Erhitzen mit Kalkmilch im zugeschmolzenen Rohr auf 170° ging die Reaktion rascher, wurde aber immer ein grosser Theil des gebildeten Aldehyds in Säure und Alkohol gespalten. Es wurde desshalb versucht, von dem einfach bromirten Benzylbromid $C_6H_4Br - CH_2Br$ ausgehend, durch Oxydation mit salpetersaurem Blei zum Aldehyd zu gelangen. Nach den Angaben von Jackson und Lowry [2]), welche Metabrombenzylbromid dargestellt hatten, wurde in einer mit Rückflusskühler versehenen tubulirten Retorte Bromtoluol im Schwefelsäurebad auf 170—175° erhitzt, und durch eine bis nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit reichende Röhre die in einer kleinen Retorte entwickelten Dämpfe von einem Molekul Brom

1) Americ. chem. Journ. 3. p. 32.
2) Berl. Ber. VIII. S. 1673 u. IX. S. 932.

langsam eingeleitet. Nachdem alles Brom eingeleitet war, wurde noch einige Zeit im trocknen Luftstrom erhitzt, um den grössten Theil des Bromwasserstoffes zu entfernen. Nach dem Erkalten wurde die flüssige Masse mit Wasser gewaschen und hierauf mit einer wässerigen Lösung von salpetersaurem Blei längere Zeit am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Das Oel wurde vom ausgeschiedenen Bromblei getrennt, in Aether gelöst und mit concentrirter Natriumbisulfitlösung geschüttelt: die sich krystallinisch ausscheidende Bisulfitverbindung wurde in Wasser gelöst, nochmals mit Aether geschüttelt und dann mit Soda versetzt im Dampfstrom destillirt, wobei der Metabrombenzaldehyd als farbloses Oel mit überging. Das noch nicht verseifte, aus der ätherischen Lösung wiedergewonnene Benzylbromid wurde noch einigemal mit salpetersaurem Blei gekocht und endlich, um etwa gebildeten Benzylalkohol zu oxydiren, mit conc. Salpetersäure gelinde erwärmt, wobei noch eine ziemliche Menge Benzaldehyd erhalten wurde. Ein kleiner Theil des Oels blieb jedoch immer noch zurück, ohne sich in den Aldehyd überführen zu lassen.

Der Metabrombenzaldehyd bildet ein farbloses, schwach nach Bittermandelöl riechendes Oel, welches wenig schwerer als Wasser ist. Er erstarrt in einer Kältemischung unter — 18°, siedet bei 225° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Er ist in Wasser nur sehr wenig löslich, verbindet sich mit Natriumbisulfit zu einer krystallinischen Masse. An der Luft oxydirt er sich rasch zu Brombenzoesäure, von Salpetersäure wird er energisch erst über 60° angegriffen. Die durch seine Oxydation dargestellte Brombenzoesäure gleicht der durch Bromirung von Benzoesäure erhaltenen vollkommen.

Nitrobrombenzaldehyd.

Um den Brombenzaldehyd zu nitriren, wurde derselbe tropfenweise in eine durch Kältemischung stark abgekühlte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Salpeter in der 15fachen Menge conc. Schwefelsäure eingetragen, hierauf unter Umrühren

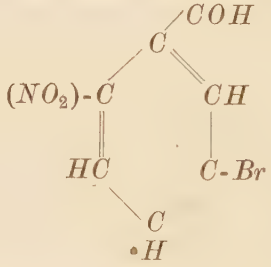
auf Eis gegossen, das ausgeschiedene feste Nitroprodukt abfiltrirt und mit etwas Sodalösung gewaschen. Durch Destillation mit Wasserdampf und nachheriges Umkrystallisiren aus Ligroïn wurde es gereinigt; dasselbe erschien, abgesehen von geringen Mengen harzartiger Verunreinigungen vollkommen einheitlich.

Der so erhaltene Nitrobrombenzaldehyd krystallisirt aus Ligroïn in langen, fast farblosen Nadeln, die sich jedoch, wenn nicht vollkommen rein, am Lichte grünlich färben; er schmilzt bei 70,5—71° zu einem gelben Oel, ist nicht unzersetzt destillirbar und mit Wasserdämpfen ziemlich schwer flüchtig. In kaltem Wasser ist er fast unlöslich, schwer löslich in heissem, woraus er in langen sehr dünnen Nadeln krystallisirt, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig; in kaltem Petroleumäther ist er ziemlich schwer löslich, viel leichter in heissem über 70° siedendem Ligroïn, welches sich auch als bestes Krystallisationsmittel erwies. Mit Natriumbisulfit bildet derselbe eine in Wasser leicht lösliche Verbindung. Seine Lösung in wässerigem Aceton gibt mit Natronlauge einen blauen Niederschlag von Dibromindigo. Er ist an der Luft beständig; durch wässerige Kalilauge wird er in der Kälte in die entsprechende Säure und Bromnitrobenzylalkohol gespalten, welch letzterer aus verdünntem Alkohol in federförmig gruppirten Nadeln krystallisirt und bei 129—130° schmilzt, seine durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellte Acetylverbindung schmilzt bei 104—105°.

Die Analyse des Nitrobrombenzaldehyds $C_6H_3Br\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix}$ ergab I. in 0,2440 gr Substanz 0,3274 gr CO_2 und 0,0397 gr H_2O; ferner gaben II. 0,2945 gr Substanz 18,2 cc N bei 24° und 714,42 mm auf 0° red. Barometerstand, ausserdem III. 0,3597 gr mit Kalk verbrannt 0,2977 gr $AgBr$:

	berechnet:	gefunden:		
	$C_7H_4NO_3Br$	I.	II.	III.
C	36,52	36,60	—	—
H	1,74	1,81	—	—
N	6,09	—	6,50	—
Br	34,78	—	—	35,22
O	20,87	—	—	—
	100,000			

Um die Stellung der eingetretenen Nitrogruppe zu bestimmen, wurde der Aldehyd mit wässerigem Chromsäuregemisch oxydirt. Die Oxydation ging glatt und ziemlich rasch, die in der Hitze klare Flüssigkeit schied beim Erkalten wenig farblose, in Wasser leicht lösliche Brombenzoesäure ab. Der Flüssigkeit wurde mit Aether die Säure entzogen, durch Ueberführung in das Natronsalz und Ausscheiden mit Säure wurde sie gereinigt. Die Säure ist in Wasser, besonders in heissem, leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroïn. Sie schmilzt bei 139,5 bis 140,5, sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln, bei raschem Erhitzen destillirt unter Kohlendioxydentwicklung ein bei 125° schmelzendes Bromnitrobenzol, also die Paraverbindung, über. Die Säure zeigt ganz dieselben Eigenschaften wie die eine von Hübner, Ohly und Philipp [1]) durch Nitriren von Metabrombenzoesäure erhaltene, in Wasser leicht lösliche β-Säure; Hübner und Petermann [2]) zeigten, dass diese Säure bei energischer Reduktion Orthoamidobenzoesäure liefere; Angerstein [3]) gibt dieser Säure die Constitution $CO_2H.Br.NO_2 = 1.3.6$, was auch durch die Bildung von Paranitrobrombenzol bestätigt wird. Dem durch Nitriren von Metabrombenzaldehyd erhaltenen Nitrobrombenzaldehyd kommt somit folgende Constitution zu:



Derselbe enthält also, wie zu hoffen war, die Nitrogruppe zur Seitenkette in der Orthostellung.

---

[1]) Ann. f. Chem. u. Pharm. 143. S. 230.
[2]) ibid. 149. S. 135.
[3]) ibid. 158. S. 18.

Orthonitrobrom-β-phenylmilchsäuremethylketon.

Analog der von Baeyer und Drewsen [1]) ausgeführten Condensation des Orthonitrobenzaldehyds mit Aceton gelingt dieselbe ebensoleicht mit dessen Bromsubstitutionsprodukt mittelst verdünnter Natronlauge; jedoch mussten wegen der schwereren Löslichkeit meines Aldehyds die Verhältnisse etwas anders gewählt werden, da bei gleicher Verdünnung des Acetons durch Zusatz der verdünnten Natronlauge sich wieder Aldehyd ausschied, auch durfte, um das Ende der Reaktion gut erkennen zu lassen, keine concentrirtere Natronlauge angewandt werden. Es wurde 1 gr Aldehyd in 10 gr durch die Bisulfitverbindung gereinigtem Aceton gelöst und 2 gr Wasser zugesetzt; zu dieser Lösung wurde aus einer Burette eine einprocentige Natronlauge unter Umschütteln langsam tropfenweise zugesetzt, bis in der sich rothbraun färbenden Lösung die Abscheidung von Indigo begann und die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirte. Für 1 gr Aldehyd waren nicht ganz 2^{cc} Natronlauge nöthig, so dass ungefähr auf 10 Molekule Aldehyd 1 Molekul $NaOH$ kam. Diese geringe Menge nöthiger Natronlauge ist wohl durch Annahme eines durch Anlagerung von $NaOH$ an die $-CHO$ Gruppe entstandenen Zwischenprodukts zu erklären; dieses würde sich mit Aceton unter Austritt von $NaOH$ vereinigen, welch letzteres nun wieder ebenso condensirend wirken kann. Da jedoch das freie Alkali verschwindet, muss eine andere Reaktion, vielleicht die Spaltung des Aldehyds in Alkohol und Säure mit verhältnissmässig sehr geringem Effekt nebenhergehen, was auch dadurch wahrscheinlich wird, dass sich bei dieser Condensation immer eine geringe Menge eines in Aether unlöslichen Natronsalzes einer festen organischen Säure bildet.

Aus dem mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirten Reaktionsprodukt wurde das Aceton abdestillirt, worauf sich das Condensationsprodukt als braunes, beim Erkalten rasch erstarrendes Oel ausschied. Dieses wurde in Aether gelöst und

[1]) Berl. Ber. XV. S. 2857.

mit etwas Thierkohle gekocht; beim Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich der Körper mit wenig braunem Oel verunreinigt krystallinisch ab. Um ihn vollkommen rein zu erhalten, wurde das Oel durch Waschen mit wenig Aether entfernt und das übrige in Aether gelöst, woraus sich beim freiwilligen Verdunsten gelbliche grosse rhombische Tafeln des Condensationsprodukts, welche scheinbar dem monoklinen System angehören, ausschieden. Der Körper ist in 18—20 Theilen kalten Aether, leicht in warmem löslich, leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich schwer löslich in Benzol, fast unlöslich in Ligroin. In warmem Wasser ist er sehr wenig löslich, löslicher erst in siedendem. Durch längeres Kochen mit Wasser wird er theilweise zersetzt. Seine Lösung gibt mit Natronlauge einen voluminösen Niederschlag von Dibromindigo. Mit Natriumbisulfit konnte keine Verbindung erhalten werden. Der Körper schmilzt bei 98° und beginnt bei 160° unter theilweiser Zersetzung sich braun zu färben.

Eine Analyse ergab bei 0,19655 gr Substanz 0,30075 gr CO_2 und 0,0673 gr H_2O.

	berechnet: $C_{10}H_{10}BrNO_4$	gefunden:
C	41,67	41,73
H	3,47	3,80

Der Körper ist hienach ebenso wie beim nicht bromirten Orthonitrobenzaldehyd durch aldolartige Condensation entstanden und kommt ihm folgende Constitutionsformel zu:

$$C_6H_3Br(NO_2)-CH(OH)-CH_2-CO-CH_3=C_{10}H_{10}BrNO_4$$

Orthonitrobromcinnamylmethylketon.

Um aus dem obigen Condensationsprodukt durch Wasserentziehung zu einem Benzylidenaceton zu gelangen, wurde dasselbe nach Baeyer's [1]) Angaben mit dem doppelten Gewicht Essig-

[1]) Berl. Ber. XV. S. 2858.

säureanhydrid $1^1/_2$ Stunden lang gekocht, bis eine Probe mit Natronlauge keinen Indigo mehr gab. Nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids wurde das Reaktionsprodukt mit Aether, der jedoch nur wenig löste, ausgekocht. Beim Erkalten der ätherischen Lösung schied sich eine geringe Menge kleiner länglicher Tafeln von Benzylidenaceton vom Schmelzpunkt 164° aus, während in der Mutterlauge eine in Aether leicht lösliche in kleinen farblosen Nadeln krystallisirende bei 126° schmelzende Substanz zurückblieb, die Menge war jedoch zur näheren Untersuchung zu gering, als ein etwaiges Zwischenprodukt, wie z. B. die Acetylverbindung des Condensationsprodukts konnte es nicht betrachtet werden, da es auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht in Benzylidenaceton überging. Die im Aether ungelöst gebliebene Hauptmasse wurde zur vollständigen Entfernung des bei 126° schmelzenden Körpers einigemal mit Aether gewaschen, hierauf in verdünnter heisser Essigsäure gelöst und mit Thierkohle gekocht. Beim Erkalten schied sich aus der filtrirten Lösung der grösste Theil in Form langer flacher gelblicher Nadeln ab. Aus der Mutterlauge konnte durch Zusatz von Wasser und Erwärmen noch eine zweite Krystallisation gewonnen werden.

Der Körper ist unlöslich in kaltem, etwas löslich in heissem Wasser, wenig löslich in Aether, Alkohol und Benzol, leicht löslich in Essigsäure. Er schmilzt bei 165,5—166°.

Die Analyse gab aus 0,2148 gr Substanz 0,3507 gr CO_2 und 0,0576 gr H_2O.

	berechnet:	gefunden:
	$C_{10}H_8BrNO_3$	
C	44,44	44,53
H	2,96	2,98

Dem Körper kommt somit die Formel eines Bromnitrocinnamylmethylketons zu:

$$C_6H_3Br(NO_2) - CH = CH - CO - CH_3.$$

Mit Natronlauge behandelt gibt derselbe keine Spur von Indigo.

Dibromindigo.

Wird das Condensationsprodukt aus Bromorthonitrobenzaldehyd und Aceton in wässeriger Lösung mit verdünnter Natronlauge versetzt, so färbt sich die Lösung rasch gelblich, um im nächsten Augenblick eine flockige Ausscheidung von Dibromindigoblau zu bilden. Die Gelbfärbung beruht wahrscheinlich auf der Bildung eines weiteren Zwischenprodukts, jedoch war es wegen des raschen Verlaufs der Reaktion nicht möglich dieses zu erhalten. Zur Darstellung grösserer Mengen von Bromindigo musste wegen der sehr geringen Löslichkeit des Condensationsprodukts in kaltem Wasser ein anderes Verfahren angewandt werden, auch war es, um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, nicht rathsam in alkoholischer oder Acetonlösung zu arbeiten. Am besten schien es die ätherische Lösung des Condensationsprodukts mit sehr verdünnter Natronlauge zu schütteln. Nach beendeter Reaktion wurde der Aether abgedunstet, der Indigo abfiltrirt, mit Wasser und nachher mit Alkohol gewaschen, die abfiltrirte Flüssigkeit hatte anfangs eine rothbraune Farbe. Die Ausbeute an Farbstoff beträgt 72—76% der theoretischen. Aether extrahirte aus dem Farbstoff geringe Mengen (1—2%) Indigpurpurin.

Der so gereinigte Farbstoff ist dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich, erhält jedoch durch Druck den kupferrothen Metallglanz in nicht so hohem Grade. Sein Dampf ist rothviolett, er sublimirt in Prismen, die unter dem Mikroskop im Aussehen sehr an übermangansaures Kali erinnern. In geschmolzenem Paraffin ist er sehr wenig löslich; löslich dagegen in heissem Anilin und in Chloroform. Bei der Reduktion in alkalischer Lösung unter Luftabschluss entfärbt sich derselbe ebenso wie der gewöhnliche Indigo, und wird auch durch Salpetersäure oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn langsam in der Kälte, ziemlich rasch in der Wärme zu einer in reinem Wasser sowie in Alkohol löslichen Sulfosäure, welche in Salzlösungen, verdünnten Säuren und in Aether unlöslich ist.

Eine Analyse ergab I. aus 0,22355 gr Substanz 0,3761 gr CO_2 und 0,0433 gr H_2O und II. gaben 0,2288 gr Indigo bei der Verbrennung mit Kalk 0,2026 gr $AgBr$.

	berechnet:	gefunden:	
$C_{16}H_8Br_2N_2O_2$		I.	II.
C	45,71	45,88	—
H	1,905	2,15	—
Br	38,095	—	37,68
N	6,67	—	—
O	7,62	—	—
	100,00		

Der Farbstoff is also ein Dibromindigblau, welches in Folge seiner Synthese die beiden Bromatome in beiden Benzolkernen zum Kohlenstoff in der Meta- und zum Stickstoff in der Parastellung hat.

Stuttgart
J. B. Metzler'sche Buchdruckerei